

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-236804  
 (43)Date of publication of application : 22.10.1986

(51)Int.CI. C08F 10/00  
 C08F 4/64

(21)Application number : 60-078462 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD  
 (22)Date of filing : 15.04.1985 (72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI  
 KIOKA MAMORU  
 KASHIWA NORIO

## (54) PRODUCTION OF ETHYLENE WAX

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain in high efficiency the titled wax of narrow molecular weight distribution even under low hydrogen partial pressure, by (co)polymerization of ethylene in the presence of a highly active catalyst consisting of transition metal compound and aluminoxane to suppress formation of by-product alkane.

**CONSTITUTION:** The objective wax, a solid polymer of an intrinsic viscosity  $[\eta] = 0.4 \text{ dl/g}$ , can be obtained by polymerization of ethylene or copolymerization thereof with an  $\alpha$ -olefin in the presence of a catalyst consisting of (A) a compound of such transition metal as to be selected from the IVb, Vb and VIb groups in the periodic table [e.g., bis(cyclopentadienyl)dimethyltitanium, bis(methylcyclopentadienyl)diethylzirconium, etc.], said metal contained being pref.  $10^{-7} \text{ W} 10^{-3}$  gram atom/l in the amount and (B) an aluminoxane [e.g., a compound of formula I or II ( $R$  is hydrocarbon;  $m=2$ ), etc.] (a ratio of the Al to the transition metal atom being  $10W106$ ).  
**USE:** Pigment dispersants, resin processing aids, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-236804

⑫ Int.CI: 1

C 08 F 10/00  
4/64

識別記号

厅内整理番号

7167-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 エチレン系ワックスの製造方法

⑮ 特願 昭60-78462

⑯ 出願 昭60(1985)4月15日

⑰ 発明者 筒井俊之 大竹市御園1丁目3番6号

⑰ 発明者 木岡謙 大竹市御園1丁目3番6号

⑰ 発明者 柏典夫 岩国市室の木町1丁目2番9号

⑰ 出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑰ 代理人 弁理士 山口和

明細書

1. 発明の名称

エチレン系ワックスの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) 周期律表のNb族、Vb族及びNb族よりなる群から選ばれた遷移金属の化合物  
① アルミニオキサン、  
からなる触媒の存在下に、エチレンを重合させるかまたはエチレンとα-オレフィンを共重合させることにより、極限粘度[η]が0.4dl/g以下の固体状のエチレン系重合体を形成させることを特徴とするエチレン系ワックスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、エチレン系ワックスの製造方法に関する。さらに詳細には、分子量分布の狭いエチレン系ワックスの製法に関するものである。該エチレン系ワックスを高活性触媒を用いて効率

的に製造する方法に関するものである。

[従来の技術]

従来、ポリエチレンワックスなどのオレフィン系低分子量重合体を製造する方法としては、工業的には通常チタン系触媒が使用されている。しかし、この触媒系では触媒単位量当たりの低分子量重合体の収量は大きく高活性であるという利点はあるが、重合系内の気相の水素分圧を大きく維持することが必要であり、その結果、アルカンの副生が多いという欠点があつた。さらには、得られた低分子量重合体の分子量分布が広く、とくに分子量が1000以下の低分子量重合体においては、低分子量部を除去しなければベタつきが大きいために、例えば顔料分散剤、樹脂加工助剤、印刷インキ及び塗料用添加剤、ゴム加工助剤、繊維処理剤などの用途には使用し得難かつた。これらの欠点を改善する方法として、特開昭59-210905号公報にはバナジウム系触媒による低分子量重合体を製造する方法が提案されており、チタン系触媒に比べ低水素分圧下で分子量分布の狭い低分子量重合体を製造できることが記載されており、そ

れなりの効果をあげているが未だ充分とは言えない。  
〔問題点を解決するための手段〕及び〔作用〕

## 本発明は、

(A) 周期律表 Nb族、Vb族及びVb族よりなる群から選ばれた遷移金属の化合物、及び

(B) アルミニノオキサン、

からなる触媒の存在下に、エチレンもしくはエチレンとα-オレフィンを重合もしくは共重合させることにより、極限粘度(η)が0.4dl/g以下の固体状のエチレン系重合体を形成させることを特徴とするエチレン系ワックスの製造方法を発明の要旨とするものである。

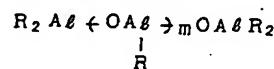
本発明の方法において使用される触媒構成成分の遷移金属化合物(A)は、周期律表のNb族、Vb族及びVb族よりなる群から選ばれた遷移金属の化合物であり、たとえば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロムなどの化合物を例示することができるが、これらの遷移金属化合物の中ではチタン又はジルコニウムの化合物が好ましく、とくにジルコニウム化合物が高活性であるので好ましい。該遷

ス(シクロペンタジエニル)ジイソプロピルチタン、ビス(シクロペンタジエニル)メチルチタンモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルチタンモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)イソプロピルチタンモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルチタンモノブロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルチタンモノイオディド、ビス(シクロペンタジエニル)チタンジフルオリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)チタンジブロミド、ビス(シクロペンタジエニル)チタンジイオディドなどのチタン化合物、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジイソプロピルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノブロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノイオ

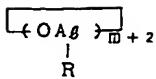
移金属化合物の好適な形態としては、炭化水素基を有する化合物又は炭化水素基及びハロゲン原子を有する化合物が好ましく、とりわけ、好ましくは少なくとも1個、とくに好ましくは2個の炭化水素基を有しあつ好ましくは少なくとも1個、特に好ましくは2個のハロゲン原子を有する遷移金属化合物である。炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、ネオベンチル基などのアルキル基、イソブロペニル基、1-ブテニル基などのアルケニル基、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基などのシクロアルカジエニル基、ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基などを例示することができるが、これらの炭化水素基のうちではシクロアルカジエニル基が好ましく、シクロペンタジエニル基がとくに好ましい。ハロゲン原子として具体的には、弗素、塩素、臭素、沃素原子を例示することができる。さらに遷移金属化合物として具体的には、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルチタン、ビ

テイド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフルオリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジイオディドなどのジルコニウム化合物、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルハフニウム、ビス(シクロペンタジエニル)メチルハフニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドなどのハフニウム化合物、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムモノクロリドなどのバナジウム化合物を例示することができる。

本発明の方法において使用される触媒構成成分のアルミニノオキサン(B)として具体的には、一般式〔I〕又は一般式〔II〕



(I)



(II)

(式中、Rは炭化水素基を示し、mは2以上の整数を示す)で表わされる有機アルミニウム化合物を例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基であり、特に好ましくはメチル基である。mは2以上の整数、好ましくは5以上、特に好ましくは10ないし100の整数である。該アルミノオキサンの製造法としてたとえば次の方法を例示することができる。

- (1) 吸着水を含有する化合物、結晶水を含有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。
- (2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムに直接水を作用させる方法。

ブタン、イソブタン、ベンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロヘンタン、メチルシクロヘンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの他に、原料のオレフィンも炭化水素媒体となる。これらの炭化水素媒体の中では芳香族系炭化水素が好ましい。

本発明の方法を液相重合法で実施する際の該遷移金属化合物の使用割合は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として通常は $10^{-8}$ ないし $10^{-2}$ グラム原子/ $\ell$ 、好ましくは $10^{-7}$ ないし $10^{-3}$ グラム原子/ $\ell$ の範囲である。また、アルミノオキサンの使用割合は、重合反応系内のアルミニウム原子の濃度として通常は $10^{-4}$ ないし $10^{-1}$ グラム原子/ $\ell$ 、好ましくは $10^{-3}$ ないし $5 \times 10^{-2}$ グラム原子/ $\ell$ の範囲であり、また重合反応系内の遷移金属原子に対するアルミニウム原子の比として通常は4ないし $10^7$ 、好ましくは10ないし $10^6$ の範囲である。

これらの方法のうちでは(1)の方法が好ましい。なお、該アルミノオキサンには他の成分、たとえば少量の有機金属成分を含んでいても差しつかえない。

本発明の方法において、重合反応系に供給される重合原料はエチレンまたはエチレンとエチレン以外のα-オレフィンからなる混合物である。エチレン以外のα-オレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数が3ないし20のα-オレフィンを例示することができ、これらの2種以上の混合α-オレフィンであつても差しつかえない。重合反応における重合原料オレフィン中のエチレンの含有率は通常は60ないし100モル%、好ましくは70ないし100モル%の範囲であり、α-オレフィンの含有率は通常は0ないし40モル%、好ましくは0ないし30モル%の範囲である。

本発明の方法において、重合反応は炭化水素媒体中で実施される。炭化水素媒体として具体的には、

本発明の方法において、エチレン系ワックスの分子量の調節は、水素及び/又は重合温度により行なうことができる。重合反応の際の温度は、通常は20℃以上、好ましくは40℃以上、とくに好ましくは50℃ないし230℃の範囲である。重合反応に供給される水素量は、エチレンに対する水素のモル比として通常は0.01ないし4、好ましくは0.05ないし2の範囲である。

本発明の方法において、重合反応が終了した重合反応混合物を常法によつて処理することにより、エチレン系ワックスが得られる。

本発明の方法において得られるエチレン系ワックスはエチレンの単独重合体またはエチレンとエチレン以外のα-オレフィンとの共重合体であり、その135℃のデカリニン中で測定した極限粘度[η]は0.4 dl/g以下の範囲であり、好ましくは0.005ないし0.35 dl/g、とくに好ましくは0.01ないし0.30 dl/gの範囲である。該エチレン系ワックスのエチレン成分の含有率は通常は80ないし100モル%、好ましくは85ないし100モル%、とくに好ましくは90ないし100

モル%の範囲であり、 $\alpha$ -オレフィンの含有率は通常は0ないし20モル%、好ましくは0ないし15モル%、とくに好ましくは0ないし20モル%の範囲である。また、該エチレン系ワックスのゲルバーミエイションクロマトグラフィー(GPC)によつて測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )は通常は3以下、好ましくは2.5以下、とくに好ましくは2.0以下である。さらに、該エチレン系ワックスの1分子鎖当たりの末端不飽和結合数は通常は0ないし0.4、好ましくは0ないし0.3の範囲である。なお、末端不飽和結合数はIR法(たとえば、Polym.Bull., 12, 111(1984)に記載された方法)によつて求められる。

#### (発明の効果)

遷移金属化合物とアルミノオキサンを用いてエチレンを重合させるかエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合を行なつた場合、低水素分圧下においてもエチレン系ワックスが得られ、その結果アルカンの副生が極めて少ないという利点がある。さらには、遷移金属触媒単位量当たりの活性が大きく、分子量

トクレープに精製 $\alpha$ -キシレン500mlを装入し、120℃まで昇温した。その後、エチレンと水素の混合ガス(それぞれ100l/hr, 40l/hr)を流通させた。引き続き、アルミニウム原子換算で2.5ミリグラム原子に相当するアルミノオキサン、ジルコニウム原子換算で $2.5 \times 10^{-3}$ ミリグラム原子に相当するビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを装入し、120℃で1時間、常圧で重合を行なつた。重合は均一な溶液状態で進行した。重合終了後、ポリマー溶液を多量のメタノール中に移しポリマーを析出させた。80℃で1晩減圧乾燥後のポリエチレンワックスの収量は3.9gであり、触媒の重合活性は1600gポリマー/ミリグラム原子-Zrであつた。なお、このポリエチレンワックスの極限粘度(η)は0.05dL/g、 $M_w/M_n$ は1.69であつた。該ポリエチレンワックスは、1分子鎖当たりに末端不飽和結合を平均0.07個有していた。

#### 実施例2

実施例1の重合において、エチレンと水素の混

分布の狭いエチレン系ワックスが効率よく得られる。

#### (実施例)

次に、本発明の方法を実施例によつて具体的に説明する。

#### 実施例1

##### アルミノオキサンの調製

充分にアルゴン置換した400mlフラスコ(CAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 14H<sub>2</sub>O 37gとトルエン 125mlを装入し、スラリー状にした。それにトルエン 125mlで希釈したトリメタルアルミニウム 0.5molを0~5℃の温度下に1時間にわたり滴下した。滴下終了後、40℃に昇温し、その温度で24時間反応させた。反応後、沪過により固液分離を行ない、更にトルエンを除去することにより白色固体のアルミノオキサン 15gを得た。ベンゼン中での凝固点降下により求めた分子量は1500であり、アルミノオキサンのη値は2.4であつた。重合にはトルエンに再溶解して用いた。

##### 重合

充分に窒素置換した内容積1lのガラス製オ-

合ガス(それぞれ200l/hr, 40l/hr)を流通させた以外は、実施例1と同様に重合を行なつた。(η)0.07dL/g、 $M_w/M_n$  1.76のポリエチレンワックス7.2gを得た。触媒の重合活性は2900gポリマー/ミリグラム原子-Zrであつた。該ポリエチレンワックスは、1分子鎖当たりに末端不飽和結合を平均0.09個有していた。

#### 実施例3

実施例1の重合において、トルエンを溶媒としてエチレンと水素の混合ガス(それぞれ100l/hr, 160l/hr)を流通させ、70℃で1時間重合を行なつた以外は、実施例1と同様に重合を行なつた。(η)0.07dL/g、 $M_w/M_n$  1.61のポリエチレンワックス3.6gを得た。触媒の重合活性は、1400gポリマー/ミリグラム原子-Zrであつた。該ポリエチレンワックスは1分子鎖当たりに末端不飽和結合を平均0.03個有していた。

## 実施例 4

実施例3の場合において、エチレンと水素の混合ガス(それぞれ200ℓ/hr, 160ℓ/hr)を流通させた以外は、実施例3と同様に重合を行なつた。  
〔v〕0.10dℓ/g,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  1.71のポリエチレンワツクス14.1gを得た。触媒の重合活性は5600gポリマー/ミリグラム原子-Zrであつた。該ポリエチレンワツクスは、1分子鎖当たりに末端不飽和結合を平均0.05個有していた。

## 実施例 5

実施例3の場合において、エチレン、プロピレン及び水素の混合ガス(それぞれ200ℓ/hr, 20ℓ/hr, 140ℓ/hr)を流通させた以外は、実施例1と同様に重合を行なつた。  
〔v〕0.08dℓ/g,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  1.84、エチレン含量98モル%のエチレン、プロピレン共重合ワツクス9.8gを得た。触媒の重合活性は、3900gポリマー/ミリグラム原子-Zrであつた。該エチレンプロピレン共重合ワツクスは1分子鎖当たりに末端不飽和結合を平均0.06個有して

いた。

## 実施例 6

充分に窒素置換した内容積2ℓのオートクレープに精製トルエン1ℓを挿入後、165℃まで昇温し、アルミニウム原子換算で5.0ミリグラム原子に相当する実施例1で合成したアルミノオキサン、ジルコニウム原子換算で $1.5 \times 10^{-2}$ ミリグラム原子に相当するビス(シクロヘンタジエニル)ジルコニウムジクロリドをエチレンと水素の混合ガス(それぞれ20kg/cm<sup>2</sup>, 2kg/cm<sup>2</sup>)と共に圧入し重合を開始した。170℃で5分間重合を行なつた後、エタノールを添加し重合を停止した。その後の操作は、実施例1と同様に行なつた。  
〔v〕0.15dℓ/g,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  2.42のポリエチレンワツクス87gを得た。触媒の重合活性は5800gポリマー/ミリグラム原子-Zrであつた。該ポリエチレンワツクスは、1分子鎖当たりに末端不飽和結合を平均0.21個有していた。

## 実施例 7

## アルミノオキサンの調製

実施例1においてAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 14H<sub>2</sub>Oを39g用い、40℃で6日間反応させた以外は実施例1と同様にアルミノオキサンの合成を行なつた。このようにして得られたアルミノオキサンのベンゼン中での凝固点降下により求められた分子量は2800であり、アルミノオキサンのη値は4.6であつた。

## 重合

実施例1と全く同様に重合を行なつた。  
〔v〕0.06dℓ/g,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  1.66のポリエチレンワツクス4.7gを得た。触媒の重合活性は1900gポリマー/ミリグラム原子-Zrであつた。該ポリエチレンワツクスは1分子鎖当たりに末端不飽和結合を平均0.06個有していた。

出願人 三井石油化学工業株式会社  
代理人 山口 和